

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

43
(47)

(11)Publication number : 10-137577

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

B01J 13/16
B41M 3/06

(21)Application number : 09-067593

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.1997

(72)Inventor : TAJIRI MASANAO
KOBAYASHI MITSURU
KOYAMA TAKASHI
IWASAKI HIROSHI

(30)Priority

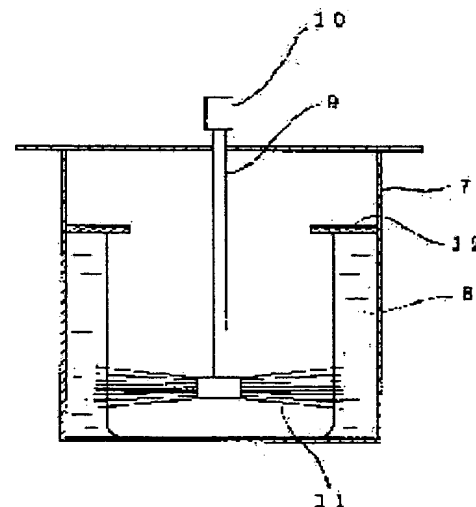
Priority number : 08243177 Priority date : 13.09.1996 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF MICROCAPSULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a microcapsule excellent in the strength of a microcapsule wall and having a uniform particle diameter by rotating a stirring body in a stirring vessel housing a liquid to be treated, which consists of a hydrophobic liquid and a hydrophilic liquid, to obtain an emulsion, and then forming the capsule wall for encapsulating the emulsified and dispersed hydrophobic liquid.

SOLUTION: In the production of the microcapsule used for various applications such as a pressure sensitive copying paper, the emulsion is obtained by emulsifying and dispersing the hydrophobic liquid in the hydrophilic liquid. That is, in the production of the emulsion, the liquid 8 to be treated is fed to the stirring vessel 7 and the stirring body 11 is rotated through a shaft 9 by a motor 10. As a result, the emulsion having a uniform particle diameter is obtained by emulsifying and dispersing the hydrophobic liquid in the hydrophilic liquid. A weir plate 12 is preferably provided at the upper part of the inside wall of the stirring vessel 7 and by providing the weir plate, the emulsion having narrow particle size distribution and uniform particle diameter is produced. After that, the microcapsule is obtained by forming the capsule wall film on the boundary between the emulsified and dispersed hydrophobic liquid and the hydrophilic liquid.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-137577

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 0 1 J 13/16

B 0 1 J 13/02

D

B 4 1 M 3/06

B 4 1 M 3/06

G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-67593

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-243177

(32) 優先日 平8(1996) 9月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 田尻 政直

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(72) 発明者 小林 満

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(72) 発明者 小山 高史

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

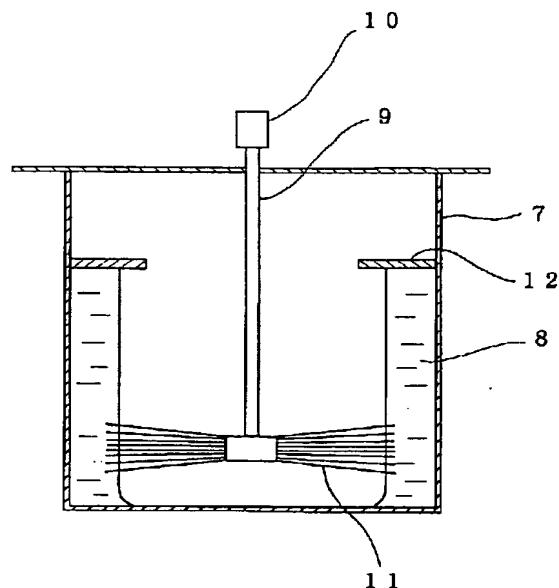
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒度分布の狭い粒径の均一なマイクロカプセルを簡便に製造する方法を提供する

【解決手段】 疎水性液体及び親水性液体からなる被処理液を入れた攪拌容器内で、攪拌体を回転させて遠心力により該被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させ、疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させて乳濁液とし、その後乳化分散した疎水性液体を内包するカプセル壁膜を形成することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】疎水性液体及び親水性液体からなる被処理液を入れた攪拌容器内で、攪拌体を回転させて遠心力により該被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させ、疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させて乳濁液とし、その後乳化分散した疎水性液体を内包するカプセル壁膜を形成することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【請求項2】攪拌体の先端の周速度が10～100m/秒である請求項1に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項3】乳化分散時の被処理液の液温が30～80℃である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】攪拌体が多数のワイヤを放射状に配列して中心部を結束してなるワイヤホイールである請求項1乃至3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】カプセル壁膜の形成方法が界面重合法又はインサイチュ法である請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】疎水性液体が芳香族多価イソシアネートを含有するものであり、カプセル壁膜の形成方法が界面重合法である請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】疎水性液体が、芳香族多価イソシアネートと脂肪族多価イソシアネートを前者：後者（重量比）＝1：0.01～100の割合で含有するものである請求項6に記載の方法。

【請求項8】親水性液体が、脂肪族多価アミン、脂肪族多価アミンのエポキシ化合物付加物、芳香族多価アミン、脂環式多価アミン及び複素環状ジアミンの少なくとも一種からなる多価アミンを含有するものである請求項6又は7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、疎水性物質を含むマイクロカプセルの製造方法に関するものであり、詳しくは、粒度分布の狭い均一な粒径を有するマイクロカプセルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロカプセルは、化学反応性を有する物質、不安定な物質、液体状物質などを安定に保持するために適しており、感圧複写紙、医薬品、接着剤、色素カプセル等の各種の用途に用いられている。

【0003】一般に、マイクロカプセルでは、カプセルの粒径の均一性は品質上重要な因子である。例えば、感圧複写紙では、通常、顔色剤と接触したときに発色する無色の発色剤を内包するマイクロカプセルを複写紙の裏面に存在させているが、このマイクロカプセルの粒径が不均一で粒径の大きいカプセルが存在する場合には、保存時や取り扱い時の摩擦などによってカプセルが破壊されやすく、発色汚れの原因となる。一方、平均粒子径よ

りも極端に小さいカプセルが存在すると、カプセルが破壊され難いために、記録時の発色性が悪くなるという問題点がある。

【0004】通常、マイクロカプセルは、親水性液体中に疎水性液体を混合乳化させて乳濁液を得た後、壁膜を形成する方法によって製造されており、均一な粒径のマイクロカプセルを得るためには、均一な粒径の乳濁液を得ることが重要である。マイクロカプセルの製造において、均一な粒径の乳濁液を得る方法としては、水可溶性溶媒を添加して乳濁液の均一性を良好にする方法（特開昭56-147627号公報）、特定の乳化剤を用いて乳濁液の均一性を良好にする方法（特開昭58-40142号公報、特開昭58-202034号公報等）等が知られている。

【0005】これらの方法では、いずれも、乳化装置としては、ホモミキサーと称される乳化分散機が用いられている。この乳化分散機を図1に示すホモミキサーの一例の概略図に基づいて説明する。この装置は、基本的には、4～5枚の羽根を有する高速回転するローター1、ローター1と合致する略円錐状のくぼみを有し羽根と相対する吐出孔2を数ヶ所設けたステーター3、及び整流板4から構成されており、シャフト5を介してローター1を高速回転させて、この回転によって生じる吸引作用を利用して分散液をステーター3の下部より吸引し、ローター1の羽根とステーター3との間の間隙部分6でせん断力を発生させて乳化分散させるとともに、ステーターの吐出孔2から上方に向かって分散液を吐出し、この上昇する流れを上部の整流板4によって変流し、タンクの側面にそって下降させて再び容器の底部に帰すものである。この様なホモミキサーを用いる乳化方法には2種類の方法が有り、1つはバッチ式と呼ばれる方法で、ローターとステーターがタンク内にセットされ、ローターとステーターにより、タンク中の混合液を一定時間分散させることによって、乳化を行う方法であり、液の循環を促進させるために、ステーターに渦巻きポンプ内部の羽根と同様の角度とひねりを加え、循環分散を行なうものである。一方、連続式は、ローターとステーターをタンク内の液中に入れるのではなく、別の円筒状の容器中に入れ、配管により混合液を分散機に導入して、乳化分散を行う方法である。この場合、分散効率を上げるために、数段のローターとステーターのセットを円筒中に入れ、しかもせん断回数を上げるために循環ラインを設けることも一般に行われている。さらに、バッチ式と同様に渦巻きポンプ羽根状のひねりを加え、せん断回数を上げていく。

【0006】しかしながら、これらのホモミキサーを用いる乳化方法では、均一なせん断力の作用はローターとステーターの近傍のごく限られた範囲に限定されるにもかかわらず、この部分への分散液の循環数が分散液全体についてみると不均一であり、分散液中のせん断回数が

少ない部分では粗大粒子が存在し、反対にせん断回数が多い部分では非常に小さい粒径の粒子が生じ、このため粒径分布が広く、目標粒径に対して、数%~数百分の広い範囲で粒径が分布するエマルジョンしか得られない。その結果、得られるマイクロカプセルも粒度分布が広くなり、粒径の均一性の点では満足のいくものではない。

【0007】ところで、従来から、感圧複写紙用マイクロカプセルの壁膜形成方法として、多価イソシアネートを用いて界面重合法によりポリウレタン壁膜を形成する方法が行われており、多価イソシアネートの内で、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（p-MDI）のような芳香族多価イソシアネートが安価であり、短時間で硬化反応を進めることができるので、経済性に優れた壁膜材料であることが知られている。しかしながら、従来から行われているホモミキサーによる乳化方法では、乳化に要する時間が長いために、反応性の高い芳香族多価イソシアネートを用いると、乳化工程中に壁膜が生成し、これが破壊を受けながら乳化が進行することにより、十分なカプセル壁膜強度を得難いという欠点がある。又、昇温に要するエネルギーを節約し、後工程での重合反応をより短時間で行うために、乳化に先立ち、処理液を予め加熱することも試みられているが、この様な方法においても、イソシアネートは熱硬化性であるために、芳香族系多価イソシアネートのような反応性に富む壁膜材料を用いることができず、比較的反応性の低い脂肪族系イソシアネートに限定され、その結果反応時間が長くなるために、製造コストが増大するという欠点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、粒度分布の狭い粒径の均一なマイクロカプセルを簡便に製造する方法を提供することである。

【0009】本発明の他の目的は、界面重合法によってポリウレタン壁膜を形成するマイクロカプセルの製造方法において、反応性が良好で経済性に優れた壁膜材料である芳香族系イソシアネートを用いて、十分なカプセル壁膜強度を有し粒径の均一なマイクロカプセルを製造する方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き従来技術の問題点を鑑みて鋭意研究を重ねた結果、マイクロカプセルの製造工程の乳濁液の調製段階において、攪拌体を高速回転させて、遠心力により疎水性液体及び親水性液体からなる被処理液を攪拌容器の内壁に沿って膜状態で旋回させることにより、容器内壁との間で被処理液全体に均一なズリ応力が加わって短時間で粒度分布の狭い均一な粒径の乳化分散液を得ることができ、その後、乳化分散した疎水性液体にカプセル壁膜を形成することによって、均一な粒径のマイクロカプセルが簡便な方法で短時間に得ることが可能となり、特に、乳化

分散時の液温を30~80℃の範囲に保持する場合には、非常に均一な粒径のマイクロカプセルが、簡便な方法で短時間に、しかも安定的に得られることを見出した。又、斯かるマイクロカプセルの製造方法によれば、短時間で粒度分布の狭い均一な粒径の乳化分散液を得ることができることから、壁膜材料として反応性の高い芳香族多価イソシアネートを用いた場合にも、乳化分散時に壁膜の形成が進行することがなく、十分な強度を有する壁膜を形成することができることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

【0011】即ち、本発明は、疎水性液体及び親水性液体からなる被処理液を入れた攪拌容器内で、攪拌体を回転させて遠心力により該被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させ、疎水性液体を親水性液体中に乳化分散させて乳濁液とし、その後乳化分散した疎水性液体を内包するカプセル壁膜を形成することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法に係る。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明方法では、まず、疎水性液体及び親水性液体からなる被処理液を攪拌容器に入れ、攪拌容器中で攪拌体を高速回転させて遠心力により該被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させる。これにより、被処理液全体に容器内壁との間で均一なズリ応力が加わり、疎水性液体が親水性液体中で乳化分散されて粒度分布の狭い均一な粒径の乳濁液が得られる。この方法では、攪拌体を高速度で回転させるために、被処理液を短時間で乳化分散させることができる。また、攪拌体の周速度を変えることによって粒径を容易に制御でき、目標粒径への調整は簡単である。

【0013】この乳化方法について、以下に図面を参照しつつ、より詳細に説明する。

【0014】図2は乳濁液を製造する際に用いるパッチ式の乳化装置の一例の概略図である。図2の装置では、攪拌容器7内に被処理液8を入れ、シャフト9を介して、モーター10により攪拌体11を高速回転させて遠心力により被処理液を膜状態で攪拌容器7の内壁に沿って旋回させることにより、攪拌容器の内壁部分で被処理液に均一なズリ応力が加わり、疎水性液体が親水性液体中で乳化分散されて均一な粒径の乳濁液となる。ここで、膜状態とは、被処理液8が遠心力によって壁面に押しやられて膜状或いは層状となって容器内壁に沿って旋回している状態をいう。攪拌体11は、その先端部分のみで、膜状態となって旋回している被処理液8と接触している。被処理液8は、膜状態となって容器内壁を旋回するが、被処理液8の一部は攪拌体11と接触していなければ、攪拌容器7の底部で渦状となって存在しても良い。

【0015】尚、攪拌容器7の内壁の上部には堰板12を設けることが好ましい。堰板12を設けることによって、被処理液8が膜状態で旋回する際に厚さがほぼ一定

の膜状となり、容器内壁との間で均一なズリ応力が加わって非常に粒度分布の狭い均一な粒径の乳濁液を得ることができる。

【0016】攪拌体11の形状は特に限定はなく、多数のワイヤを放射状に配列して中心部を結束してなるワイヤホイール状の攪拌体、板状の攪拌体、リング状の攪拌体等を用いることができるが、特に、ワイヤホイール状の攪拌体を用いる場合には、攪拌時に発泡し難く、均一性が非常に良好な乳濁液が得られる。

【0017】攪拌体11の回転速度は、攪拌体の先端部の周速度が10～100m/秒の範囲となることが好ましい。攪拌体11の周速度が遅すぎると、被処理液が液膜状で旋回せず、乳化の機構が液体と攪拌体の局所的なせん断力によるためか、得られるエマルジョンの粒度分布が不均一になる。

【0018】攪拌に要する時間は、特に限定的では無いが、通常、0.1秒～5分程度、好ましくは、0.5秒～2分程度の攪拌時間で均一な粒径の乳濁液が得られる。

【0019】攪拌体の大きさ、攪拌容器の容量、被処理液の量等は、上述した様に被処理液が膜状態で容器の内壁を旋回できるように適宜設定すればよい。例えば、攪拌容器の大きさと比べて攪拌体が小さすぎる場合には、被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させることは難しく、また被処理液量が多すぎる場合にも、攪拌体が被処理液に浸漬することなく、被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させることは難しいので、被処理液が膜状態で容器の内壁を旋回できる様に、これらを適宜設定する。

【0020】特に、本発明の方法では、乳化時の液温を30～80℃の範囲とすることが好ましい。この範囲の液温とすることによって、凝集物が生成することなく、粒度分布の狭い均一性の非常に良好なマイクロカプセルを容易に得ることができる。本発明方法では、被処理液を膜状態で攪拌容器の内壁に沿って旋回させることにより、処理液が攪拌容器内で高速運動を行って内部発熱を生じ、瞬時に所定の温度範囲まで加熱することができる。乳化時の液温は、攪拌体の周速や処理液の流量などを調整することによって制御可能であり、この際、必要に応じて、容器外部より加熱又は冷却を行うことによって、任意の温度へのコントロールすることができる。

【0021】図3は、連続式の乳化装置の概略図を示すものである。この装置では、攪拌容器7の下部に設けた導入口13より被処理液8を連続的に導入し、攪拌体11を高速回転させて遠心力により被処理液8を攪拌容器7の内壁に沿って旋回させ、堰板12からあふれた被処理液8を排出口14から排出することにより、連続的に乳濁液を得ることができる。

【0022】本発明では、被処理液として用いる疎水性液体と親水性液体の混合液については、バッチ式及び連

続式のいずれの方法においても、予め疎水性液体と親水性液体を混合して親水性液体中に疎水性液体を予備乳化分散した状態で攪拌容器に添加するか、或いは、疎水性液体と親水性液体を別々に攪拌容器中に添加することができる。

【0023】本発明では、疎水性液体は、マイクロカプセルの芯物質となるものであり、マイクロカプセルの使用目的に応じた各種の内包成分に、必要に応じてカプセル壁膜形成のために必要な成分等を加えたものを使用できる。

【0024】例えば、感圧複写紙用のマイクロカプセルとして用いる場合には、マイクロカプセルの芯物質となる疎水性液体としては、オイルに電子供与性有機発色剤を溶解したものに、更に、採用するマイクロカプセル化法に応じて必要な壁膜成分を添加したものをを用いることができる。オイルとしては、天然又は合成油を単独又は混合して用いることができ、その例としては、綿実油、灯油、パラフィン、ナフテン油、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアリールアルカン、フタル酸エステルなどの二塩基酸エステル類などを挙げることができる。電子供与性有機発色剤としては、所望の色調に応じた公知の材料を使用できるが、その具体例として、3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド等のトリアリルメタン系化合物；4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系化合物；7-ジメチルアミノ-3-クロロフルオラン、7-ジメチルアミノ-3-クロロ-2-メチルフルオラン、2-フェニルアミノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノフルオラン等のフルオラン系化合物；ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等のチアジン系化合物；3-メチル-スピロジナフトピラン、3-エチル-スピロジナフトピラン、3-プロピル-スピロジナフトピラン、3-プロピル-スピロジベンゾピラン等のスピロ系化合物等が挙げられる。

【0025】親水性液体としては、通常、水に、必要に応じて、界面活性剤、保護コロイド、カプセル壁膜の形成のために必要な成分等を溶解した水溶液が用いられる。

【0026】疎水性液体と親水性液体の混合比率については、特に限定はなく、使用する成分の種類に応じて、安定な水中油型の乳濁液が得られる割合で用いればよい。通常は、疎水性液体と親水性液体の重量比が、前者：後者＝10：90～60：40程度の範囲で用いら

れるが、使用する界面活性剤、保護コロイド等の種類によって、疎水性液体の比率をさらに高くすることが可能である。

【0027】上記した方法によって均一な粒径の乳濁液を製造した後、乳化分散した疎水性液体と親水性液体との界面にカプセル壁膜を形成することによってマイクロカプセルを得ることができる。

【0028】カプセル壁膜の形成方法としては、従来公知の各種方法、例えば、コアセルベーション法、インサイチュ (in situ) 法、界面重合法等を適用できる。カプセル壁膜の形成条件自体は、公知の方法に従えばよい。これらの場合、採用するカプセル化方法に応じて、必要な成分を予め疎水性液体及び／又は親水性液体中に存在させておけばよい。

【0029】例えば、コアセルベーション法では、代表的には、ゼラチンを含有する水溶液を用いて乳濁液を形成し、これにアラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、スチレン無水マレイン酸共重合体、ビニルメチルエーテル無水マレイン酸共重合体、デンプンのフタル酸エステル、ポリアクリル酸等のアニオン性物質を添加し、濃度、pHなどを調整することによって、カプセル壁膜を形成することができる。

【0030】インサイチュ法は、分散媒体に分散した芯物質の内側又は外側の一方のみから壁膜となるモノマー、低重合物又は縮合物を重合触媒と共に供給して芯物質の表面で重合又は縮合反応を行わせるカプセル化法であり、代表的な壁膜としては、メラミン-ホルマリン樹脂等がある。メラミン-ホルマリン樹脂カプセルは、乳化分散液を得た後、部分的に縮合したメラミン-ホルマリンプレポリマーの水溶液を添加し、pH調整し、昇温して、疎水性液体の周囲に樹脂を析出硬化させてカプセル壁膜を形成することにより得ることができる。又、疎水性液体中からインサイチュ法によりメラミン-ホルマリン樹脂カプセルを形成する方法として、疎水性液体中にメラミン-ホルマリンプレポリマーを溶解させ、親水性液体中に乳化分散させた後、疎水性液体の周囲に樹脂を析出させ硬化させてカプセル壁膜を形成する方法がある。

【0031】界面重合法は、疎水性液体と親水性液体の界面において、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ尿素などの壁膜を形成させる方法であり、ポリアミン、グリコール、多価フェノールなどの親水性モノマーと、多塩基酸ハライド、ビスハロホルメール、ポリイソシアネートなどの疎水性モノマーを、それぞれ、親水性液体と疎水性液体に溶解し、界面において重合反応を生じさせることによって、カプセル壁膜を形成できる。

【0032】本発明方法によれば、界面重合法又はインサイチュ法による壁膜形成成分を添加した疎水性液体を用いた場合に、従来のホモキサーを用いる乳化方法

では、カプセルの粒径が特に不均一になりやすく、また形成されるマイクロカプセルの強度が低くなり易かったものが、粒径が均一で適度な強度を有するマイクロカプセルを容易に形成することができる。この理由は明確ではないが、ホモキサーを用いる乳化方法では、乳化時に発熱して疎水性液体中のモノマー成分の一部が反応し、表面に薄い膜が形成されて均一な粒径となり難く、しかも乳化時にこの薄膜が破壊されることがあるためにカプセル壁膜を形成した際に壁膜の強度が低くなることのあるのに対して、本発明の方法によれば、短時間で目標の平均粒子径が得られるために乳化時間が短く、疎水性液体中のモノマー成分の反応による薄膜が形成され難いことによるものと推測される。

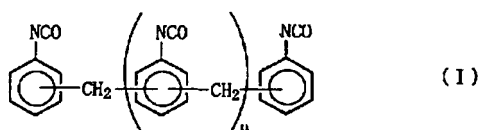
【0033】本発明方法は、この様に短時間の攪拌操作によって、粒度分布の狭い均一な粒径の乳化分散液を得ることができるので、反応性の高い芳香族多価イソシアネートを疎水性モノマーとして用いて、界面重合法によりポリウレタン壁膜を有するマイクロカプセルを形成する場合にも、乳化分散時に壁膜の形成が進行することがなく、十分な強度を有する壁膜を形成することができる。また、乳化分散前に芳香族多価イソシアネートを常温以下に冷却して反応を抑制していた場合にも、瞬時に所定の温度に加熱でき、短時間で均一な粒径の乳化液とすることができる。このため、本発明方法では、従来、反応性が高過ぎるために単独で用いることが困難であった芳香族多価イソシアネートを用いた場合にも、良好なマイクロカプセルを製造できる。

【0034】芳香族多価イソシアネートを用いて界面重合法によりポリウレタン壁膜を有するマイクロカプセルを形成する方法では、乳化分散の条件は前述した条件と同様でよいが、攪拌による乳化分散に要する時間は、できるだけ短時間とすることが適当であり、5分以内とすることが好ましく、1分以内とすることがより好ましい。また、後工程での重合反応をできるだけ短時間に行うためには、乳化分散時に液温を重合温度にできるだけ近い温度とすることが好ましい。

【0035】この様な界面重合法によってポリウレタン壁膜を形成する方法では、使用できる芳香族系多価イソシアネートの具体例としては、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。更に、下記一般式(1)

【0036】

【化1】



【0037】(nは0以上の整数である。)で表されるイソシアネート化合物も好ましく使用される。上記一般式(I)で表される化合物としては、nが0～8の化合物の混合物が市販されているが、このような市販の混合物も好適に用いることができる。ただし混合物である場合には、nが1以上のものを10%以上含有することが好ましい。

【0038】又、芳香族系多価イソシアネートは、単独で用いる他に、脂肪族系多価イソシアネートと併用することができる。この様に、芳香族系多価イソシアネートと、脂肪族系多価イソシアネートとを併用することによって、発色性、耐摩擦性、耐圧力性等により優れたマイクロカプセルを得ることができる。この場合の両者の混合割合は、芳香族系多価イソシアネート：脂肪族系多価イソシアネート(重量比)=1:0.01～100程度が好ましい。

【0039】この方法において使用できる脂肪族系多価イソシアネートの具体例としては、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、4-イソシアネートメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート等を挙げることができ、又はこれらと多価ヒドロキシ化合物、多価アミン、多価カルボン酸、多価チオール、エポキシ化合物との付加物のポリイソシアネートプレポリマー、又はエチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等脂肪族多価イソシアネートの三量体物質で構造式が

【0040】

【化2】



【0041】(Rはイソシアネート基を1個以上持つ脂肪族化合物)のものも好ましく使用される。

【0042】これらのイソシアネート類は、重合反応をより効率的に行うため、通常、乳化する直前に疎水性液体中に混合されるが、添加順序は特に限定されるものではなく、芳香族系多価イソシアネートおよび脂肪族系多価イソシアネートを、同時に、あるいはどちらか一方を先に混合し、その後他方を混合してもよい。また、乳化

中あるいは乳化後の乳化液に、必要により更に多価イソシアネート類を添加することも可能である。疎水性液体中でのイソシアネート類の濃度は、特に限定的ではないが、通常、1～95重量%程度の範囲とすることが適当である。

【0043】芳香族多価イソシアネートを用いて界面重合法によってマイクロカプセルを形成する方法では、親水性液体としては、水に、必要に応じて、多価アミン、グリコール、多価フェノールなどの活性水素を有する親水性モノマーや界面活性剤、保護コロイド等を添加したものをを用いることができるが、特に、多価アミンを配合する場合には、耐熱性に優れた壁膜を形成できる。

【0044】多価アミンとしては、分子中に2個以上の-NH基又は-NH₂基を有し、連続相を形成する親水性液体に溶解あるいは分散可能なものなら全て利用可能である。具体的な化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族多価アミン；ポリ(1～5)アルキレン(C₂～C₆)ポリアミン・アルキレン(C₂～C₁₈)オキシド付加物等の脂肪族多価アミンのエポキシ化合物付加物；フェニレンジアミン、ジアニノナフタレン、キシリレンジアミン等の芳香族多価アミン；ピペラジン等の脂環式多価アミン；3, 9-ビス-アミノプロピル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等の複素環状ジアミン等が挙げられ、これらを単独、又は混合して使用することができる。

【0045】親水性液体中の多価アミン添加量は使用する多価イソシアネートの種類及び量、更には所望のカプセル膜硬度等に応じて適宜決定される。好ましくは多価イソシアネート100重量部に対して0.1～200重量部、より好ましくは1～100重量部の範囲で調節される。多価アミン量の上限については、特に単体感圧複写紙の場合、カプセルと呈色剤が積層又は混在した状態で構成されるので、膜形成に寄与しない過剰の多価アミンが、呈色剤の呈色能を低下させる減感作用を起こす可能性があるため、かかる減感作用の起こらない範囲に留める必要がある。

【0046】多価アミン類の添加時期について特に制約はないが、一般的には多価イソシアネートおよび電子供与性有機発色剤を含有する疎水性液体を親水性液体中に乳化分散した後に添加され、多価アミン類を添加する時期、反応温度等を適当に調節することによりカプセル膜の膜質を調節することができる。

【0047】このような界面重合法によってポリウレタン壁膜を形成する方法では、親水性液体中に配合できる界面活性剤、保護コロイド等については、特に限定的ではないが、例えば、ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ゼラチン、アラビアゴム、

カルボキシメチルセルロース、カゼイン、デンプン、ステレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸等の保護コロイドや、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレン硫酸塩、ロート油等のイオン性界面活性剤、更に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤を用いることができる。これらは単独、又は混合して使用することができ、その添加量も使用目的に応じて適宜決めることができる。

【0048】上記した乳化分散液を用いてカプセル壁膜を形成する際の、界面重合反応の条件は、公知の条件に従えばよい。一般に、加熱することによってカプセル壁膜の形成反応が促進されるため、適宜選択した温度条件で一定時間反応させることによって、目的とするマイクロカプセルを得ることができる。この際、必要な成分を全て予め乳化前から疎水性液体及び／又は親水性液体中に存在させておいても良く、また、乳化後及び／又は反応中の任意の時期に添加することも適宜選択可能である。

【0049】得られるマイクロカプセルの粒径は、使用目的に応じて適宜決めれば良いが、上記した界面重合法でポリウレタン壁膜を形成したマイクロカプセルを感圧複写紙用のマイクロカプセルとして用いる場合には、平均粒径（メディアン径）としては、1～15 μm 程度が好ましく、2～10 μm 程度がより好ましい。

【0050】

【発明の効果】本発明方法によれば、疎水性液体と親水性液体からなる被処理液を膜状態で容器内壁に沿って旋回させて、疎水性液体を乳化分散させることによって、簡単に短時間に粒度分布の狭い均一な粒径の乳濁液を得ることができる。そして、この乳化分散した疎水性液体を内包するカプセル壁膜を形成することによって、得られるマイクロカプセルは、粒度分布の狭い均一な粒径を有するものとなる。また、攪拌体の周速度を変えることにより、粒径を容易に制御可能であり、目標粒径への調整は簡単である。

【0051】特に本発明方法によれば、短時間で均一な乳化分散液を形成できるので、従来反応性が高過ぎるために単独で用いることが困難であった芳香族多価イソシアネートをを用いた場合にも十分な強度を有する壁膜を形成できる。このため、短時間で硬化反応を進行でき、しかも安価であるという芳香族多価イソシアネートの特徴を有効に利用して、経済性に優れた壁膜材料とすることができる。

【0052】本発明方法によって得られるマイクロカプセルは、感圧複写紙、医薬品、接着剤、色素カプセル等の従来からマイクロカプセルが用いられている各種の分野において有効に用いることができる。例えば、発色剤を内包するマイクロカプセルを用いた感圧複写紙は、マ

イクロカプセルの粒径の均一性が良好であることから、保存時や取り扱い時に一部のマイクロカプセルが破壊することによる発色汚れが生じ難く、又、均一に発色することからマイクロカプセルの使用量を低減することが可能である。

【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り、例中の部および％はそれぞれ重量部および重量％を示す。

【0054】実施例1

ジイソプロピルナフタレン（商品名：K-113、呉羽化学社製）に発色剤としてクリスタルバイオレットラクトン5％、壁膜材として芳香族系多価イソシアネートであるポリメチレンポリフェニルイソシアネート（商品名：ミリオネートMR300、日本ポリウレタン工業社製）（以下「p-MDI」という）5％と、脂肪族系多価イソシアネートであるイソシアヌレート環を有するヘキサメチレンジイソシアネートの三量体（商品名：コロネートEH、日本ポリウレタン工業社製）（以下「HDI」という）5％を溶解した。

【0055】この疎水性液体をポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ社製）の4％水溶液に加え、プロペラミキサーで予備攪拌した。疎水性液体とポリビニルアルコール水溶液の重量比は100：100とした。

【0056】次に、図3に示す連続式の乳化攪拌機を用い、上記混合液を導入口13から流速200g/分で送液し、ワイヤホイール状の攪拌体11により、先端部の周速度30m/秒で攪拌し、該混合液を約12mmの厚さのほぼ均一な膜状態で容器内壁を旋回させ、堰板12をからあふれた混合液を排出口14から排出することによって、乳濁液を得た。混合液の滞留時間は61秒であった。この際、容器内部に付属している温度センサーにより乳化温度を測定したところ50℃であった。

【0057】得られた乳濁液の粒度分布を、市販の粒子径測定装置（商標：コールターマルチサイザー、コールター社製）で測定したところ、平均粒径は6.5 μm 、粒径差が±20％以内に収まる割合は80％であり、均一性に優れたものであった。

【0058】この乳濁液100部（不揮発分）にジエチレントリアミン1部を加え、ミキサーで攪拌しながら、80℃まで加温し、3時間反応させた後、室温まで温度を下げて、界面重合法によりカプセル壁膜を形成してマイクロカプセルを得た。

【0059】得られたマイクロカプセルは、上記乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0060】比較例1

実施例1と同様の予備混合液を、図1に示すローターと

ステーターを有する連続式乳化分散機（製品名：T. K. パイプラインホモミキサー、特殊機化工業社製）を用いて平均粒径が $6.5\mu\text{m}$ になるまで循環系で連続乳化した。乳化温度は 50°C であった。得られた乳濁液は、粒径差が $6.5\mu\text{m}$ の $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 49% であり、均一性に劣るものであった。

【0061】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてマイクロカプセルを製造したが、得られたマイクロカプセルの平均粒径及び粒度分布は、使用した乳濁液とほぼ同様であり、均一性に劣るものであった。

【0062】実施例2

乳化分散機の攪拌体の先端の周速度を $25\text{m}/\text{秒}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。乳化温度は 50°C であった。

【0063】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は $8.2\mu\text{m}$ 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 80% であり、均一性が非常に良好であった。

【0064】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0065】比較例2

実施例1と同様の予備混合液を、図1に示すローターとステーターを有する連続式乳化分散機（製品名：T. K. パイプラインホモミキサー、特殊機化工業社製）を用いて平均粒径が $8.2\mu\text{m}$ になるまで循環系で連続乳化した。乳化温度は 50°C であった。得られた乳濁液は、粒径差が $8.2\mu\text{m}$ の $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 45% であり、均一性に劣るものであった。

【0066】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてマイクロカプセルを製造したが、得られたマイクロカプセルの平均粒径及び粒度分布は、使用した乳濁液とほぼ同様であり、均一性に劣るものであった。

【0067】実施例3

乳化分散機の攪拌体の先端の周速度を $22\text{m}/\text{秒}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。乳化温度は 50°C であった。

【0068】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は $9.5\mu\text{m}$ 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 81% であり、均一性が非常に良好であった。

【0069】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0070】比較例3

実施例1と同様の予備混合液を、図1に示すローターとステーターを有する連続式乳化分散機（製品名：T. K. パイプラインホモミキサー、特殊機化工業社製）を

用いて平均粒径が $9.5\mu\text{m}$ になるまで循環系で連続乳化した。乳化温度は 50°C であった。得られた乳濁液は、粒径差が $9.5\mu\text{m}$ の $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 43% であり、均一性に劣るものであった。

【0071】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてマイクロカプセルを製造したが、得られたマイクロカプセルの平均粒径及び粒度分布は、使用した乳濁液とほぼ同様であり、均一性に劣るものであった。

【0072】実施例4

乳化温度を 30°C としたこと以外は実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0073】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は $6.8\mu\text{m}$ 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 72% であり、均一性が非常に良好であった。

【0074】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0075】実施例5

乳化温度を 80°C としたこと以外は実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0076】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は $6.1\mu\text{m}$ 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 78% であり、均一性が非常に良好であった。

【0077】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0078】実施例6

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 10% であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0079】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は $6.2\mu\text{m}$ 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 82% であり、均一性が非常に良好であった。

【0080】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0081】実施例7

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、トリレンジイソシアネート（TDI） 10% であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0082】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は $6.3\mu\text{m}$ 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は 78% であり、均一性が非常に良好であった。

【0083】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0084】実施例8

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 9%と、HDI 1%であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0085】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は6.4 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は77%であり、均一性が非常に良好であった。

【0086】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0087】実施例9

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 7%と、HDI 3%であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0088】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は6.6 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は75%であり、均一性が非常に良好であった。

【0089】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0090】実施例10

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 3%と、HDI 7%であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0091】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は7.0 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は72%であり、均一性が非常に良好であった。

【0092】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0093】実施例11

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 1%と、HDI 9%であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0094】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は7.2 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は70%であり、均一性が非常に良好であった。

【0095】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得ら

れたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0096】実施例12

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 5%と、HDI 5%であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0097】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は6.5 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は80%であり、均一性が非常に良好であった。

【0098】この乳濁液にジエチレントリアミンを加えることなく、それ以外は実施例1と同様にして、界面重合法によりカプセル壁膜を形成してマイクロカプセルを得た。

【0099】得られたマイクロカプセルは、上記乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0100】実施例13

ジイソプロピルナフタレン中に溶解した壁膜剤が、p-MDI 5%と、HDI 5%であり、乳化温度が25℃であること以外は、実施例1と同様にして乳濁液を得た。

【0101】得られた乳濁液の粒度分布をコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定したところ、平均粒径は7.5 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は65%であった。

【0102】この乳濁液を用いて実施例1と同様にしてカプセル壁膜を形成し、マイクロカプセルを得た。得られたマイクロカプセルは、使用した乳濁液とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有するものであった。

【0103】実施例14

ジイソプロピルナフタレン（KMC-113、呉羽化学社製）100部に電子供与性有機発色剤としてクリスタルバイオレットラクトン5%を溶解し、疎水性液体を得た。

【0104】一方、エチレンー無水マレイン酸共重合体（EMA-31、モンサント社製）の3%水溶液200部に20%苛性ソーダ水溶液を滴下してpHを6.0とした液を調製し、これを親水性液体とした。

【0105】これらの親水性液体と疎水性液体を用いて実施例1と同様にして乳化分散を行なった。乳化温度は50℃であった。

【0106】得られた乳濁液の粒度分布を、市販の粒子径測定装置（コールターマルチサイザー、コールター社製）で測定したところ、平均粒径は5.8 μm 、粒径差が $\pm 20\%$ 以内に収まる割合は75%であり、均一性が良好であった。

【0107】別に、37%ホルムアルデヒド水溶液45部にメラミン15部を加え、60℃で15分間反応させてブレボリマー水溶液を調製した。

【0108】前記乳化液中を55℃に昇温し、これに上記プレポリマー水溶液を滴下し、更に攪拌しながら0.1N-塩酸を滴下してpHを5.3とした後、80℃まで昇温して1時間保持してから、0.2N-塩酸でpHを3.5に下げ、更に3時間保温した後放冷してマイクロカプセル乳濁液を得た。

【0109】得られたマイクロカプセルは、上記乳濁液

とほぼ同様の平均粒径及び粒度分布を有し、均一性が良好であった。

【0110】以上の実施例及び比較例の製造条件及び結果を下記表1に示す。

【0111】

【表1】

		乳 化 機	イソシアネート		多価アミン 使用の有無	流量 g/分	攪拌体周速度 m/秒	乳化温度 ℃	平均粒径 μm	粒度分布 % *
			種類	量%						
実 施 例	1	図3	p-MDI/HDI	5/5	有	200	30	50	6.5	80
	2	図3	p-MDI/HDI	5/5	有	200	25	50	8.2	80
	3	図3	p-MDI/HDI	5/5	有	200	22	50	9.5	81
	4	図3	p-MDI/HDI	5/5	有	200	30	30	6.8	72
	5	図3	p-MDI/HDI	5/5	有	200	30	80	6.1	78
	6	図3	p-MDI	10	有	200	30	50	6.2	82
	7	図3	TDI	10	有	200	30	50	6.3	78
	8	図3	p-MDI/HDI	9/1	有	200	30	50	6.4	77
	9	図3	p-MDI/HDI	7/3	有	200	30	50	6.6	75
	10	図3	p-MDI/HDI	3/7	有	200	30	50	7.0	72
	11	図3	p-MDI/HDI	1/9	有	200	30	50	7.2	70
	12	図3	p-MDI/HDI	5/5	無	200	30	50	6.5	80
	13	図3	p-MDI/HDI	5/5	有	200	30	25	7.5	65
	14	図3	(メラミン/ホルマリン)	15/45 (37%)	無	200	30	50	5.8	75
比 較 例	1	図1	p-MDI/HDI	5/5	有	—	—	50	6.5	49
	2	図1	p-MDI/HDI	5/5	有	—	—	50	8.2	45
	3	図1	p-MDI/HDI	5/5	有	—	—	50	9.5	43

* 粒度分布：粒径差が±20%以内に収まる割合

【0112】試験例

実施例1～14及び比較例1～3で得た発色剤を含有するマイクロカプセルを用いて、下記の方法により感圧複写紙を作製し、性能試験を行った。結果を下記表2に示す。

【0113】〔マイクロカプセル塗被液の調製〕実施例又は比較例で得たマイクロカプセル分散液100部（固形分）に、小麦澱粉粒70部とカルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス15部（固形分）を加え、固形分濃度が20%になるように調製して、マイクロカプセル塗被液を得た。

【0114】〔顔色剤塗被液の調製〕炭酸カルシウム65部、酸化亜鉛20部、3,5-ジ（α-メチルベンジル）サリチル酸亜鉛塩15部、3%ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、N-300）水溶液150部及び水100部をボールミルで24時間粉碎して得た分散液に、カルボキシ変性スチレンブタジエン共重合体ラテックス20部（固形分）を加え、固形分濃度が25%になるように調製して顔色剤塗液を得た。

【0115】〔上用紙の製造〕上記マイクロカプセル塗被液を、坪量40g/m²の上質紙の表面に乾燥後の塗布量が4g/m²となるようにエアナイフコーターで塗布し乾燥して、感圧複写紙用上用紙を作製した。

【0116】〔下用紙の製造〕上記顔色剤塗被液を、坪量40g/m²の上質紙の表面に乾燥後の塗布量が5g/m²となるようにエアナイフコーターで塗布し乾燥して、感圧複写紙用下用紙を作製した。

【0117】〔試験方法〕上記した上用紙及び下用紙を

用いて、以下の方法で性能試験を行った。結果を下記表2に示す。

【0118】（1）発色性

上用紙と下用紙を塗布面同士が対向するように重ね合わせ、スーパーカレンダに通紙して発色させ、1時間後に顔色剤塗布面の発色濃度をマクベス反射式濃度計（マクベス社、RD941型）で測定した。

【0119】（2）耐圧力性

上用紙と下用紙を塗布面同士が対向するように重ね合わせ、それを上質紙50枚づつで上下から挟み、3cm四方の面積に20kg/cm²の荷重を1分間かけた後、顔色剤塗布面の表面の発色汚れの程度を目視で確認し、下記の基準で評価した。

◎ 殆ど発色が無く、非常に良好。

○ 僅かに発色したが、実用可能。

× 発色が強く、実用不可。

【0120】（3）耐摩擦性

上用紙と下用紙を塗布面同士が対向するように重ね合わせ、4kg/cm²の荷重をかけた状態で5回擦り合わせ、顔色剤塗布面の発色汚れの程度を目視で確認し、下記の基準で評価した。

◎ 殆ど発色が無く、非常に良好。

○ 僅かに発色したが、実用可能。

× 発色が強く、実用不可。

【0121】（4）マイクロカプセル耐熱保存性

中用紙2枚をマイクロカプセル塗布面と顔色剤塗布面とが重なるようにし、上から2kgの分銅で加圧して120℃の乾燥機中で4時間処理した後、顔色剤層の発色汚

れの状態を、下記の基準で評価した。

- ◎ ほとんど発色汚れがなく、非常に良好。
○ わずかに発色汚れが発生したが、実用上問題ない。
× 発色汚れが強く、実用不可。

【0122】(5) マイクロカプセル塗布面の着色
上用紙を120℃の乾燥機中で4時間処理した後、マイクロカプセル塗布面の着色状態を、下記の基準で評価し

た。

- ◎ ほとんど着色せず、非常に良好。
○ わずかに着色したが、実用上問題ない。
× 着色が強く、実用不可。

【0123】

【表2】

	発色性	耐圧力性	耐摩擦性	耐熱保存性	カプセル面 着色
実施例1	0.74	◎	◎	◎	◎
実施例2	0.83	○	○	◎	◎
実施例8	0.87	○	○	◎	◎
実施例4	0.76	◎	◎	◎	◎
実施例5	0.71	◎	◎	◎	◎
実施例6	0.74	◎	◎	○	○
実施例7	0.74	◎	◎	○	○
実施例8	0.71	◎	◎	◎	◎
実施例9	0.73	◎	◎	◎	◎
実施例10	0.77	◎	◎	◎	◎
実施例11	0.79	◎	◎	◎	◎
実施例12	0.75	◎	◎	○	◎
実施例13	0.81	○	○	◎	◎
実施例14	0.71	◎	◎	◎	◎
比較例1	0.88	○	×	◎	◎
比較例2	0.77	×	×	◎	◎
比較例3	0.81	×	×	◎	◎

【0124】以上の結果から明らかなように、本発明方法によって得た均一性の良好なマイクロカプセルは、電子供与性有機発色剤を内包して感圧複写紙に用いた場合に、発色性が良好であり、しかも保存時や取り扱い時に発色汚れが生じ難いものである。又、マイクロカプセル壁膜材料として、疎水性液体中に芳香族系イソシアネートと脂肪族系イソシアネートを組み合わせて配合し、親水性液体中に多価アミンを配合した場合には、耐熱性が良好で、塗布面の着色がほとんどない良好なマイクロカプセルが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホモミキサーの概略図

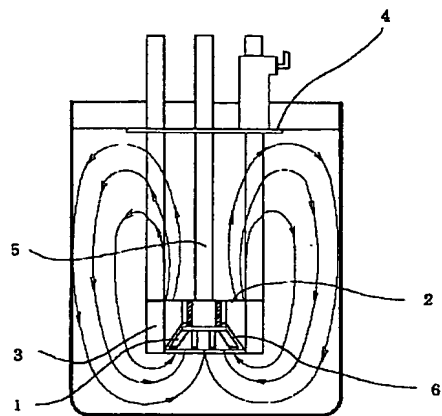
【図2】バッチ式の乳化装置の概略図。

【図3】連続式の乳化装置の概略図。

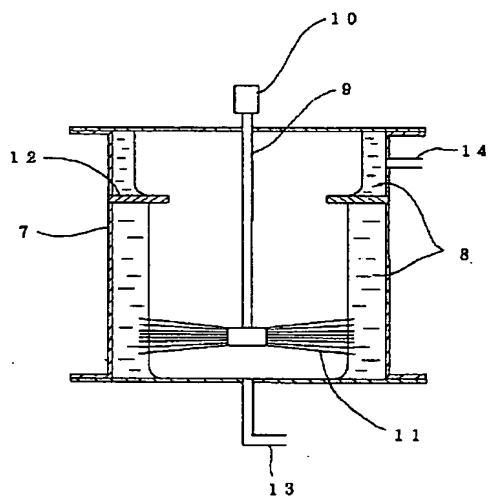
【符号の説明】

- | | |
|---------|---------|
| 1 ローター | 2 吐出孔 |
| 3 ステーター | 4 整流板 |
| 5 シャフト | 6 間隙部分 |
| 7 攪拌容器 | 8 被処理液 |
| 9 シャフト | 10 モーター |
| 11 攪拌体 | 12 堰板 |
| 13 導入口 | 14 排出口 |

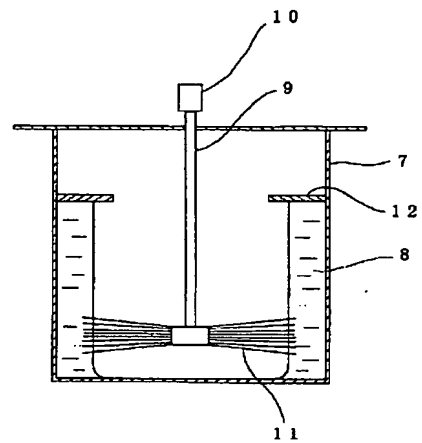
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 浩
兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
製紙株式会社尼崎研究センター内